

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-327512

(43)Date of publication of application : 13.12.1996

(51)Int.Cl.

G01N 1/28

G01N 33/44

(21)Application number : 07-134905

(71)Applicant : KAWASAKI STEEL CORP

(22)Date of filing : 01.06.1995

(72)Inventor : IMAMURA TAKUJI
SHIMURA MAKOTO
FUNABASHI YOSHIKO

(54) RESIN FILM-PEELING LIQUID FOR RESIN COATED STEEL PLATE AND RESIN FILM-PEELING METHOD

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a required amount of a resin sample for analysis by subjecting a galvanized steel plate to an anode dissolving process in a peeling liquid made of an electrolyte containing a specified concentration of iodide ions, and a chelating agent containing a specified concentration of maleic anhydride, using methanol as a solvent, and then electrolyzing the solution at hydrogen generating potential.

CONSTITUTION: The resin film-peeling liquid uses methanol as a solvent, and contains 0.02 to 5mol/l of iodide ions as an electrolyte, and 0.1 to 10wt.% of maleic anhydride as a chelating agent. Methanol is liable to infiltrate to an interface between a resin film and a plated layer, and a quick dissolution process can be provided. Also, maleic anhydride is well soluble in methanol and no colored even in the formation of chelate with a metal such as zinc, thereby allowing a peeling state to be easily observed. At the final electrolytic process, the resin film is cathode-polarized and treated at a hydrogen generating potential for a short time. As the result, bubbles are generated and keep the film afloat, thereby allowing the film to be peeled off without any damage thereto.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-327512

(43) 公開日 平成8年(1996)12月13日

(51) Int.Cl.⁶

G 0 1 N 1/28
33/44

識別記号

庁内整理番号

F I

G 0 1 N 1/28
33/44

技術表示箇所

X

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平7-134905

(22) 出願日 平成7年(1995)6月1日

(71) 出願人 000001258

川崎製鉄株式会社

兵庫県神戸市中央区北本町通1丁目1番28号

(72) 発明者 今村 太久次

千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究所内

(72) 発明者 志村 眞

千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究所内

(72) 発明者 船橋 佳子

千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究所内

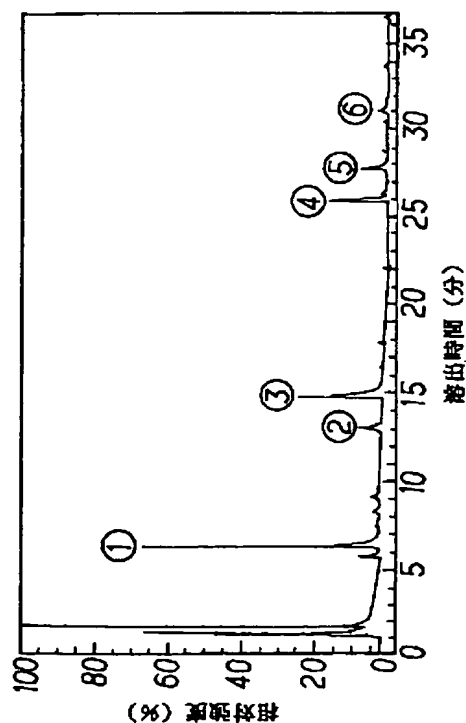
(74) 代理人 弁理士 小林 英一

(54) 【発明の名称】 樹脂被覆鋼板の樹脂膜剥離液および樹脂膜剥離方法

(57) 【要約】

【目的】 鋼板上に塗布、圧着または接着された樹脂膜の分析用試料を得る方法、すなわち、金属層が混在せず、また樹脂膜の組成、化学構造の変化を生じることなく、簡便に、十分な量の樹脂試料を得ることが可能な樹脂被覆鋼板の樹脂膜剥離液および樹脂膜剥離方法の提供。

【構成】 メタノールを溶媒とし、電解質として0.02～5mol/lの沃素イオンを含有し、キレート剤として無水マレイン酸を0.1～10wt%含有する樹脂被覆鋼板の樹脂膜剥離液、および該樹脂膜剥離液中で、樹脂被覆を施しためっき鋼板を、アノード溶解した後さらに水素発生電位で電解する樹脂被覆鋼板の樹脂膜剥離方法。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 メタノールを溶媒とし、電解質として 0.02～5 mol/l の沃素イオンを含有し、キレート剤として無水マレイン酸を 0.1～10wt% 含有することを特徴とする樹脂被覆鋼板の樹脂膜剥離液。

【請求項 2】 メタノールを溶媒とし、電解質として 0.02～5 mol/l の沃素イオンを含有し、キレート剤として無水マレイン酸を 0.1～10wt% 含有する剥離液中で、樹脂被覆を施しためっき鋼板を、アノード溶解した後さらに水素発生電位で電解することを特徴とする樹脂被覆鋼板の樹脂膜剥離方法。

【請求項 3】 めっきが亜鉛系めっきである請求項 2 記載の樹脂被覆鋼板の樹脂膜剥離方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、鋼板上に施した有機樹脂膜の採取方法に関し、詳しくは、有機樹脂被覆めっき鋼板の樹脂膜の成分を分析するために、樹脂膜を、溶解、損傷することなく下地めっき鋼板から剥離する剥離液および剥離方法に関する。

【0002】

【従来の技術】冬季の道路凍結を防止するために融雪剤として岩塩散布が実施される地域等では高耐食性を発揮する自動車用鋼板が要求され、めっき鋼板にクロメート処理および樹脂塗装を施した樹脂被覆鋼板が開発され、利用されている。現在、多くの樹脂被覆鋼板が研究開発されているが、防錆性、密着性、溶接性等の各種特性を満足させ、かつより安価で取扱いの容易な製品開発のために、鋼板上に形成する樹脂膜の分子構造、付着量、めっき層との接着面の断面形状等の分析や観察あるいは伸び、硬度、強度等の物性値を測定する必要がある。

【0003】前記樹脂膜を鋼板から剥離せずに分析する方法としては、赤外分光法（IR）、光電子分光法（ESCA）などがあるが、表面層や一部の局所的な情報が得られるのみで、その試料全体を代表する測定値を得るには限界がある。さらに詳細な分子構造を知るには核磁気共鳴分析や熱分解ガスクロマトグラフィー（熱分解GC）などの分析法を適用することが必要で、そのためには鋼板上の樹脂膜を剥離して樹脂のみを分析試料として供する必要がある。

【0004】これらの鋼板から樹脂膜のみを分析試料として得るために、従来は表面から刃物等で削り取る方法が慣例であった。しかし、近年の樹脂膜は、溶接性の確保のために薄膜化しており、樹脂のみの試料を得るために多大な労力と技術を要し、分析に十分な量の樹脂を得ることは困難であった。また、薄い樹脂膜の場合、金属層が削り取られて樹脂試料と混在することが多く、そのような試料を用いて分析すると、装置あるいはその後の解析に悪影響を及ぼすことがあった。

【0005】一方、酸などの薬品を用いて下地金属を全

て溶解し去って樹脂膜を得る方法もあるが、金属の溶解は樹脂膜のない部分から優先的になされるため、長時間を要し、十分な量の試料を得ることができない。また、処理に時間がかかるため樹脂の種類によっては酸などの薬品により変性する場合がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記事情に鑑みてなされたもので、従来技術の問題点を解決し、鋼板上に塗布、圧着または接着された樹脂膜の分析用試料を得る方法、すなわち、金属層が混在せず、また樹脂膜の組成、化学構造の変化を生じることなく、簡便に、十分な量の樹脂試料を得ることが可能な樹脂被覆鋼板の樹脂膜剥離液および樹脂膜剥離方法を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、めっき鋼板上に塗布、圧着または接着された樹脂膜、より好ましくは、めっき鋼板上に塗布された樹脂薄膜の分析用試料の作成に好ましく適用される。すなわち、本発明の第 1 の発明は、メタノールを溶媒とし、電解質として 0.02～5 mol/l の沃素イオンを含有し、キレート剤として無水マレイン酸を 0.1～10wt% 含有することを特徴とする樹脂被覆鋼板の樹脂膜剥離液である。

【0008】また、本発明の第 2 の発明は、メタノールを溶媒とし、電解質として 0.02～5 mol/l の沃素イオンを含有し、キレート剤として無水マレイン酸を 0.1～10 wt% 含有する剥離液中で、樹脂被覆を施しためっき鋼板を、アノード溶解した後さらに水素発生電位で電解することを特徴とする樹脂被覆鋼板の樹脂膜剥離方法である。

【0009】なお、本発明における前記めっきとしては、電気めっき、溶融めっき、いずれにも好ましく適用される。めっき成分としては Al、Zn、Cr、Fe、Co、Ni、Sn、Mo および Cu からなる群から選ばれた 1 種または 2 種以上が好ましく、より好ましくは電気化学的に卑な金属である Zn を主成分とする亜鉛系めっきが好ましい。

【0010】亜鉛系めっきとしては Zn めっき、Zn-Ni めっき、Zn-Fe めっき、Zn-Co めっき、Zn-Al めっき、Zn-Mo めっき、または Ni、Fe、Co、Al、および Mo からなる群から選ばれた 1 種または 2 種以上と Zn との合金めっきが例示される。また、Zn-Fe めっきとしては Zn-Fe 合金化処理溶融亜鉛めっきも含まれる。

【0011】

【作用】以下、本発明についてさらに詳細に説明する。有機複合被覆鋼板は下地となる冷延鋼板に亜鉛系めっき層、クロメート層、樹脂膜の層を順次形成させたものであるが、本発明者らは、樹脂膜の下にあるめっき層は亜鉛が主成分で導電性があり、電解によって溶解させるこ

とに想到した。

【0012】すなわち亜鉛は電気化学的に卑なためアノード溶解により迅速、短時間に溶解でき、めっき層の上部にある樹脂膜を剥離できると考えた。さらにめっき鋼板を、電位をめっき層の溶解電位と下地鋼板の溶解電位の間に設定して電解すれば、下地鋼板を全く溶解せずにめっき層のみを選択的に迅速に溶解し得ると考えた。以上の観点から、本発明者らは、樹脂膜と下地鋼板の間のめっき層のみを選択的に溶解し、樹脂膜のみを全面的に均一に分離する剥離液および剥離方法を種々検討した。

【0013】この場合、①剥離液は中性で、できるだけ強い化学作用のないこと、②電解では試料の周辺部から溶解が進行するので、多量の試料を得るためには広い面積の試料を処理する必要がある、剥離液は樹脂膜とめっき層の界面へ浸透力のあるものが望ましい。そこで鋭意検討の結果、メタノールを溶媒とし、電解質として0.02～5mol/lの沃素イオンを含有し、金属イオンとキレート形成するキレート剤として無水マレイン酸を0.1～10wt%含有する剥離液で電解すれば、めっき層全面が迅速に溶解し、樹脂膜の剥離が可能であることを見出した。

【0014】ここで、溶媒をメタノールにしたのは、樹脂膜とめっき層の界面に剥離液が浸透しやすいためであり、めっき層金属の溶解の進行にともなって樹脂膜とめっき層の界面に剥離液が浸透し、迅速な溶解が可能である。剥離液が水溶性電解液の場合は、周囲より電解が進むが電解液が界面に浸透しないため大面積の試料では樹脂膜が剥離しにくく不適當である。

【0015】キレート剤としては、無水マレイン酸が、メタノールによく溶解し、また亜鉛等の金属とキレートを形成しても着色せず、剥離状況を観察しやすいため好ましい。また、その濃度は0.1～10wt%が好ましい。0.1wt%未満では溶出する亜鉛等の金属とのキレート形成速度が遅く、めっき層の溶解速度が遅くなり、10wt%を超えると、それ以上添加してもめっき層の溶解速度に差がなく、不経済となる。

【0016】また、従来鉄鋼材料の溶解に使用されている電解液には電解質として塩化リチウムや塩化亜鉛など

の塩化物を用いるものが多かったが、亜鉛系めっき層を、電解質として塩素イオンを使用する電解液を用いて電解で溶解した場合、塩素を含んだ亜鉛酸化物を生成し、分析対象である樹脂膜に付着して、その後の分析操作および測定データ上好ましくないことがわかった。

【0017】したがって、電解質としては溶解した亜鉛等の金属と不溶性沈澱を生成しないものがよく、検討の結果、沃素イオンが亜鉛等の金属と反応して沈澱を生成することがなく、好ましいことがわかった。また、沃素イオンを生成する電解質としては、よう化カリウム等を用いると着色せず、剥離状況を観察しやすいため好ましい。また、沃素イオンの濃度は0.02～5mol/lがよい。0.02mol/l未満ではめっき層の溶解速度が遅く実用上使用できず、5mol/lを超すと沈澱が析出し、剥離液として使用できないからである。

【0018】さらに、電解の最終段階において、カソード分極して、水素発生電位で短時間処理を行うことで発生する気泡により樹脂膜が浮き上がり、剥離が促進され樹脂膜を損なうことなく剥離することが可能となった。以上の結果、前記本発明の剥離液、剥離方法を用いれば、樹脂膜を全く溶解せず、めっき層を溶解でき、樹脂膜を剥離できることを見出した。また、本発明の剥離液、剥離方法を用いてめっき層を溶解した後、剥離した樹脂膜はそのまま熱分解GC法、赤外分光法、固体NMR法により、またクロロホルム等の富溶媒に溶解する樹脂種は溶解して液体NMR法等の方法によって塗膜樹脂の詳細な組成、化学構造を分析できる。また、本発明によれば、試料量を多量に得ることも容易なので、樹脂中に添加する微量の添加剤等の成分も分析可能となる。また、剥離した樹脂膜の重量を測定することで塗膜樹脂の塗布量を測定することも可能である。

【0019】

【実施例】以下に本発明を実施例に基づいて具体的に説明する。表1に示す各種電解液を用いて有機複合被覆鋼板上の塗膜樹脂の剥離試験を行った。

【0020】

【表1】

電 解 液 の 種 類		剥離性 ※1	液の着色 ※2	樹脂の損傷 ※3	沈殿 ※4
水 溶 液 系	1% EDTA-10% NH_4NO_3 - H_2O	×	—	×	○
	1% 酒石酸-5% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - H_2O	×	—	—	—
	5% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - H_2O	×	—	—	×
メ タ ノ ール 系	10% AA-1% LiCl_2 -MeOH	○	×	○	○
	4% MS-1% SA-1% LiCl_2 -MeOH	×	×	—	—
	1% TEA-2% LiCl_2 -MeOH	×	○	—	—
	5% MA-1% よう化カリウム-MeOH	○	○	○	○

AA : アセチルアセトン ※1 { ○ : 良好 ※2 { ○ : 着色なし
MS : サリチル酸メチル × : 不良 × : 着色あり
SA : サリチル酸 (観察不良)
TEA : トリエタノールアミン
MA : 無水マレイン酸 ※3 { ○ : 良好 (損傷なし) ※4 { ○ : 沈殿なし
× : 不良 (損傷大) × : 沈殿あり

【0021】(実施例1) 亜鉛めっき鋼板の表面に、樹脂種としてエポキシ系樹脂を使用した塗料を塗布した。得られた有機複合被覆鋼板の試験片(50mm×50mm、樹脂膜厚1 μm)を電解セル内に設置した台にセットし、試験片中央部付近の樹脂膜を一部削り取って露出させた金属面に陽極を接触させ、セル内に電解液を注入し、窒素ガスを導入しながら通電した。水溶性電解液では試験片周囲より電解が始まるが、めっき層金属の溶解の進行によっても樹脂膜とめっき層の界面に電解液が浸透しないため樹脂膜は剥離せず、樹脂膜の剥離方法として不適当であった。また、メタノール系の電解液ではアセチルアセトンを経絡剤に使用したものはめっき層の溶解が順次進行し、溶解速度も十分だったが、同時に鉄経絡剤が生成し、液が着色して剥離状況の観察が不可能であった。サリチル酸メチルを用いた系も同様の問題があった。

【0022】一方、5%無水マレイン酸-1%よう化カリウム-メタノール溶液(含有沃素イオン:0.060mol/l)を剥離液にした場合、これらの問題はなく樹脂膜を均一に剥離することができた。

(実施例2) 実施例1で用いた試験片と同様の試験片を、電解セル内に設置した台にセットし、試験片中央部付近の樹脂膜を一部削り取って露出させた金属面に陽極を接触させ、セル内に5%無水マレイン酸-1%よう化カリウム-メタノール溶液を注入し、窒素ガスを導入しながら電解電位を-1.3V vs SCEに保持し通電した。20分後に電解を終了し、電位を調整して水素ガスを発生させ樹脂膜を剥離した。剥離して電解液中に浮遊したシート状有機樹脂膜をピンセット等ですくい取り、さらに他の容器に用意した洗浄用メタノールで洗浄した後乾燥させて分析用樹脂膜を得た。この樹脂膜を熱分解GC/MS法で分析した結果を図1に示す。

【0023】マスペクトルの解析の結果、図1のピーク①はフェノール、②はイソプロピルフェノール、③はイソプロペニルフェノール、④はビスフェノールA、さらに、④、⑤のピークはビスフェノールAの分解成分と

同定でき、ビスフェノールA型エポキシ樹脂の典型的な熱分解GCパターンと一致し、樹脂の同定ができた。

(実施例3) 亜鉛-ニッケル合金めっき鋼板の表面に、樹脂種としてアクリル系樹脂を使用した塗料を塗布した有機複合被覆鋼板の試験片(50mm×50mm、樹脂膜厚1 μm)を、実施例1と同様に処理して分析用樹脂膜を得た。この樹脂膜を熱分解GC/MS法で分析した結果を図2に示す。

【0024】マスペクトルの解析の結果、図2のピーク①はメタクリル酸メチルであり、典型的なアクリル樹脂の熱分解GCパターンを示している。さらに、ピーク②、③はアクリル酸オクチルと同定でき、この樹脂が2種類のアクリルから成ることが分析できた。

(比較例) 実施例2と同じ樹脂を塗布した有機複合被覆鋼板の試験片から従来どおりカッターナイフを用いて樹脂膜を削り取った試料を、熱分解GC/MS法で分析した結果を図3に示すが、図3では解析に十分なスペクトルが得られていない。これは、分析装置に導入できる試料量が制限され、めっき層金属が混在した試料を導入したため結果として分析対象となる樹脂試料量が不足となったためと考えられる。

【0025】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明によれば、樹脂膜の溶解、損傷および樹脂組成、化学構造の変化を生じることなく、迅速に、分析に必要な量の樹脂試料を得ることができるため、従来困難であった鋼板上に形成する有機樹脂薄膜の組成、化学構造等を容易に分析することが可能となった。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明で得られた樹脂膜の熱分解GC/MS分

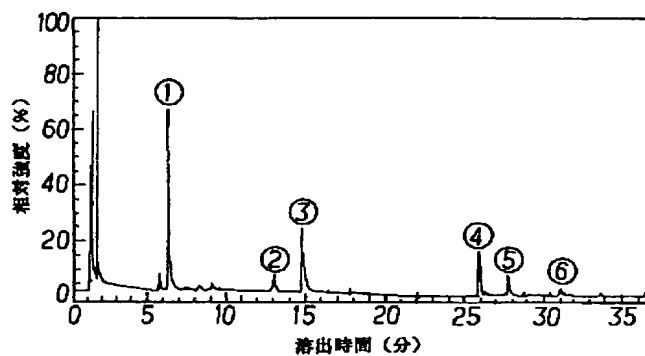
析によるトータルイオンクロマトグラムを示すグラフである。

【図 2】本発明で得られた樹脂膜の熱分解GC/MS分析によるトータルイオンクロマトグラムを示すグラフで

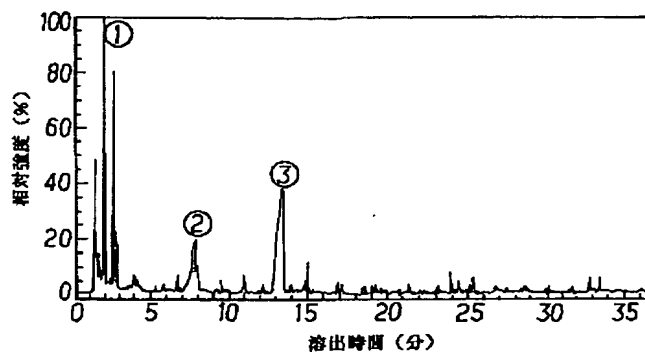
ある。

【図 3】従来法で得られた樹脂膜の熱分解GC/MS分析によるトータルイオンクロマトグラムを示すグラフである。

【図 1】



【図 2】



【図 3】

